



(2,000円)

特 許 願

昭和 49. 9. -5 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

透明性とブロッキング防止性のすぐれた延
伸ポリプロピレンフィルムの製造方法

2. 発 明 者

神奈川県横浜市西区 660 番 8 の 801 号

和 田 隆 光

(ほか1名)

3. 特許出願人

東京都港区芝公園二丁目 8 番 4 号

昭和油化株式会社

代表者 岸 本 義 延

4. 代 理 人

住所 東京都港区芝西久保保川町 2 番地 第17ビル
〒 105 電話 03 (502) 3181 (大代表)

氏名 (5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

(ほか4名)

特 許
49. 9.出願第二
大 審

明 細 書

1. 発明の名称

透明性とブロッキング防止性のすぐれた延
伸ポリプロピレンフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリブレン樹脂に、一次粒子径 800 mμ 以下
のシリカと、ポリオキシエチレン系を有する
界面活性剤とを、いづれも 0.1 ~ 2.0 重量部添
加して均一に混合したのち混合物をフィルム状
に溶融押出し、得られるフィルムに一軸または
二軸延伸処理を施すことを特徴とする透明性と
ブロッキング防止性のすぐれた延伸ポリプロピ
レンフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は透明性とブロッキング防止性のす
ぐれた延伸ポリプロピレンフィルムの製造方法
に関する。無延伸のポリプロピレンフィルムの
ブロッキング（はり付き現象）を防止するに
は、一般にはポリプロピレン樹脂に対し一次粒
子径が数 μ 程度のシリカ（SiO₂）を添加すれば

よい。

この場合、シリカとポリプロピレンの屈折率
はほぼ等しいので、フィルム内部の透明性の低
下は、さして問題とならない。

ところが、それに対してポリプロピレンの延
伸フィルムについては、シリカなどのブロッキ
ング防止剤を添加すると、透明性が著しく低下
してしまう。これは、延伸時にシリカを核とし
て空隙（マイクロボイド）が形成され、その空隙
で光が散乱させられるため起る現象である。こ
の現象はシリカの一次粒子径、凝集状態等によ
り大きく左右される。つまり一次粒子径が数 μ
という大きなシリカを添加すると、延伸時に大
きな空隙が形成されるし、また粒子径が数 10 mμ
という小さなシリカであっても、それが凝集を
起して大きな二次粒子を形成すれば、やはり空
隙が発生する。

この発明者らは使用するシリカの一次粒子径
に上限を附し、かつ特定の界面活性剤でシリカ
の分散性を向上せしむることによつて、上記し

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-28878

③公開日 昭51. (1976) 3. 11

②特願昭 49-102437

②出願日 昭49. (1974) 9. 5

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6613 37
7016 48

②日本分類

25(5)K4
25(0)C111.12⑤ Int. Cl³B29D 7/24
C08L 23/12

BEST AVAILABLE COPY

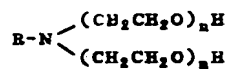
大問題を解決することができた。

この発明は、ポリプロピレン樹脂に、一次粒子径 800nm 以下のシリカと、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤とを、いずれも 0.1 ~ 8.0 (重量) % 添加して均一に混合したのち、混合物をフィルム状に溶融押出し、得られるフィルムに一軸または二軸延伸処理を施すことを特徴とする。

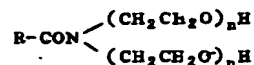
これでシリカの凝集が阻害され、その分散性が著しく向上し、その結来、空隙の発生が抑制されるので、延伸フィルムは透明性が損なわれない。しかも延伸フィルムの表面はシリカの均一分散によつてすぐれたブロッキング防止性を発揮する。

シリカの分散性を向上させる界面活性剤としては、分子重が好ましくは400～8000の範囲にあつて、かつポリオキシエチレン基を有するものを選択しなければならない。分子重が400未満の場合は、フィルムの溶融押出の際、発煙をみることがある。界面活性剤を列举すれ

(2) ポリオキシエチレンアルキルアミン



(H) ポリオキシアルキルアミド



界面活性剤はシリカの分散性を著しく向上させるが、一方シリカの一次粒子径が大きすぎる場合、すなわち800nmを超えると、それを核として空隙が発生するので、この発明では界面活性剤に関する規定条件のほかシリカの一次粒子径を800nm以下に規定する。

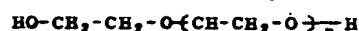
シリカの添加量はポリプロピレン樹脂量に対し、0.1～2.0%の範囲とする。0.1%を下回るとブロッキング防止効果が出ない。また2.0%を上回ると、フィルムの延伸性がなくなるので、上記範囲に抑える。界面活性剤の添加量はシリカのそれと同じであればよい。またフィルムの延伸は、一軸延伸、二軸延伸の別を問わない。

特開 昭51-28878(2)

は、以下(1)～(11)に示すとおりである。添加使用に際しては、各々単独でも、あるいは2種以上を組み合わせて用いても、どちらでもよい。

なみ一般式中の B は、炭素数 $8 \sim 28$ の直鎖および分枝のアルキル基を表わし、 n は $1 \sim 40$ の整数である。

(10) 水リオキシエチレングリコール



(四) ポリオキシエチレン ~~糖酸~~ エステル

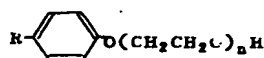


★ 九江 $R-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COO}-R$

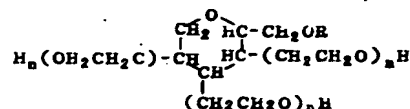
(f) ポリオキシエチレンアルキルエーテル



(ニ) ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル



(4) ポリオキシエチレンソルビタンエステル



界面活性剤の添加でなぜシリカの分散性が良くなるのか、その理由は、次にあると考えられる。界面活性剤のポリオキシエチレン基がシリカ表面に存在するシラノール（ SiOH ）基と、またアルキル基などの疎水基がポリプロピレンと、おのおの作用し合う結果、それぞれの親和性が増加し、それでポリプロピレンに対するシリカの分散性が向上するのである。

以上を要するに、この発明は界面活性剤を併用することによりポリプロピレン中に微細シリカを均一に分散させたので、透明性を損なわずにブロッキング防止性のすぐれた、延伸ポリプロピレンフィルムを得ることができる。

次に英船例を説明する。この説明はそれに限定されず、説明の主旨を捉えない範圍で種々英船でできること、言ふまでもない。

吳加例 I

はじめに下記の要領で、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを調製する。

マルチフローインデックスのアイディア

ツタポリプロピレンの粉末に、一次粒子径12 μ mのシリカ、および界面活性剤としてポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレートを加混合し、この混合物を造粒機にかけて220 $^{\circ}$ Cでペレットを形成した。続いてこのペレットをTダイスを備えた直径150mmの押出機に供給、260 $^{\circ}$ Cで700 μ 厚のフィルムを押出し、ロールで冷却すると、無配向フィルムを得る。さらにこのフィルムを約185 $^{\circ}$ Cで加熱し、8倍に縦延伸したのちサンダー式横延伸方式で約8倍に横延伸した。これで80 μ 厚の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得る。

次に、この二軸延伸ポリプロピレンフィルムの透明性とブロッキング性を、次のようにして測定した。

まず透明性については、ASTM D 1008-61に基づく曇価（ヘイズ）で評価する。これはフィルムをそのまま測定する全曇価と、フィルム表面に流動パラフィン塗布して測定する内部

特開 昭51-28878(3)

曇価と、この8通りがあるが、後者はフィルム内部についての評価であるから、シリカを被として空隙がどの程度発生しているか、つまり透明性の度合を調べるのに、全曇価に比してより適していると言える。

またブロッキング性の測定については、フィルムより5 $\text{cm} \times 10\text{cm}$ の長方形の試料を切り取り、それを4 cm にわたって重ね合せ、荷重5 kg をかけつつ40 $^{\circ}$ Cで24時間、放置したのちの剪断剝離荷重で表わした。

二軸延伸ポリプロピレンフィルムの透明性とブロッキング性の測定結果は、表1に示すようになった。

なお、比較例に供した二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、シリカに一次粒子径1000 μ mのものを用いた場合と、シリカの一次粒子径は実施例と同じ12 μ mでも界面活性剤を併用しなかつた場合と、この2つの例を示した。

表 1

比較例 実施例	ポリプロピレンに対する添加剤				ポリプロピレン二軸延伸フィルム		
	シリカ	界面活性剤		粒子径 (μ m)	全曇価 (%)	内部曇 価 (%)	ブロッキ ング性 ($9/40\text{mm}^2$)
		ポリオキシエチ レングリコー ルの添加量 (重量%)	ポリオキシエチ レンソルビタ ンモノラウリ レートの添加量 (重量%)				
1	1000	0.1	0.5	0	5.4	5.0	16
2	12	0.8	0	0	5.7	5.2	45
1	12	0.5	0.5	0	0.61	0.22	10
2	12	0.5	0	0.5	0.52	0.24	18

表1から、次のことが明らかである。比較例にみるように1000 μ m前後の一次粒子径の大きなシリカを用いた場合は、たとえ界面活性剤により分散性が上昇するにせよ、曇価は大きな値しか得られない。つまり透明性が劣るので、商品価値は小さい。

一次粒子径が12 μ mという細かなシリカを用いた場合はどうかと云うと、比較例2にみるごとく、界面活性剤を併用せず、シリカ単独の場合では、分散性そのものが悪く、曇価も大きい。しかも粒状のものが多く存在するので、ブロッキング防止性も悪い。ところが実施例に明らかのように、細かなシリカに界面活性剤を併用するときは、シリカの分散性はよく、曇価も小さく、それにブロッキング防止性もすぐれる。
実施例Ⅱ

メルトフローインデックス2のアイソタクチックポリプロピレンの粉末に、一次粒子径約12 μ mのシリカ0.8%と、界面活性剤数種、そのほかアルキルアミン、脂肪族金属塩などを

いづれも0.8%添加し、ヘンシエルミキサーで数分間混合したのち、混合物を造粒機にかけて、880℃でペレットを調製した。

このペレットを、Tダイスを備えた直径25mmの押出機に供給し、それからフィルム状に押し出しロールで冷却することによつて、厚さ200μ前後の原板フィルムを得た。

続いてこの原板フィルムを小型延伸機にかけて100℃で6倍に一軸延伸した。得られる延伸フィルムの透明性を数値で表わすと、表2に示すようになった。

表 2

		ポリプロピレンに対する添加剤		全曇価 (%)	内部曇価 (%)
		界面活性剤、または他の有機化合物	無機化合物		
比較例	1	無添加	無添加	1.8	0.14
	2	無添加	シリカ	12.1	11.6
	3	トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	"	27.5	26.8
	4	オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド	"	17.8	16.1

		ポリプロピレンに対する添加剤		全曇価 (%)	内部曇価 (%)
		界面活性剤、または他の有機化合物	無機化合物		
実施例	13	ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート	"	1.04	0.49
	18	ポリオキシエチレンステアシルアミン	"	1.98	0.75
	14	ポリオキシエチレンラウリルアミド	"	2.81	1.81

*1:標準対照例。添加剤は使用せず、ポリプロピレンのみからなる。

*2:シリカ単独添加の場合

標準対照例(比較例1)のポリプロピレンのみからなるフィルムは、空隙の発生がみられず、透明性は良好である(曇価は小さい)。

それに対してまずシリカのみを添加した比較例4では、シリカの分散不良で空隙が多く発生し、透明性は悪くなる(曇価が大きくなる)。

さらに比較例5~9に示すとおり、陰イオン

特開 昭51-28878(4)

		ポリプロピレンに対する添加剤		全曇価 (%)	内部曇価 (%)
		界面活性剤、または他の有機化合物	無機化合物		
比較例	7	ジメチルアルキルベタイン	シリカ	28.2	22.5
	8	トデシルアミン	"	9.8	8.0
	9	ステアリン酸カルシウム	"	11.9	11.0
実施例	8	ポリオキシエチレングリコール(分子量400)	"	1.49	0.28
	4	"(分子量1500)	"	1.58	0.88
	5	"(分子量6000)	"	8.74	1.05
	6	ポリオキシエチレンモノステアレート	"	2.25	1.07
	7	ポリオキシエチレンジステアレート	"	8.89	1.42
	8	ポリオキシエチレンステアシルエーテル	"	1.72	1.02
	9	ポリオキシエチレンフエニルエーテル	"	2.17	0.99
	10	"	"	1.63	0.54
	11	"	"	2.8	1.08

系のアルキルスルホン酸塩、陰イオン系の第4級アンモニウム塩、両性界面活性剤のアルキルベタイン、アルキルアミン、脂肪族金属塩などを添加した場合も、曇価はいづれもシリカ単独添加の場合と比べて同程度、あるいはそれ以上の大きな値を示している。したがってこれらの添加剤はシリカの分散性向上には効果がなく、それを含むポリプロピレンは一軸延伸によつて、透明性の低下することが分る。

ところが実施例に示すとおり、シリカに加えてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤をポリプロピレンに添加すると、曇価は非常に小さくなつて、標準対照例のそれに近い値を示すようになる。これは、シリカがこれら界面活性剤の作用で均一にポリプロピレン内部に分散し、延伸時、空隙の発生が著しく抑制される結果、透明性が殆ど損なわれないことを意味している。

出願人代理人 弁理士 新 江 武 彦

特開 昭51-28878(9)

手続補正書

昭和 49.10.25 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

5. 添付書類の目録

(1) 委任状	1通
(2) 明細書	1通
(3) 図面	1通
(4) 願書原本	1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

神奈川県横浜市旭区さちが丘79番地

竹内 軍 司

(2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル

氏名 (5743) 弁理士 三 木 武 雄

住所 同 所

氏名 (6694) 弁理士 小 宮 幸 一

住所 同 所

氏名 (6881) 弁理士 坪 井 淳

住所 同 所

氏名 (7043) 弁理士 河 井 将 次

1. 事件の表示

特願 昭 49 - 102487 号

2. 発明の名称

透明性とブロッキング防止性のすぐれた
延伸ポリプロピレンフィルムの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

昭和油化株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル

〒105 電話 03 (502) 3181 (大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

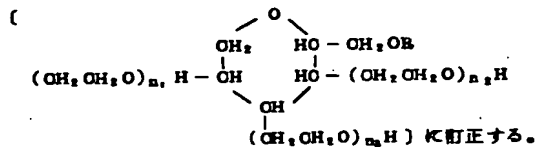
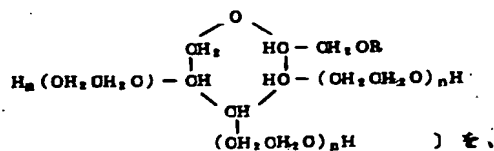
5. 自発補正

6. 補正の対象

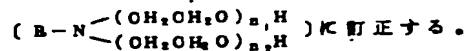
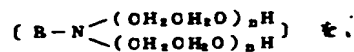
明細書の発明の詳細な説明の欄
および特許請求の範囲の欄

7. 補正の内容

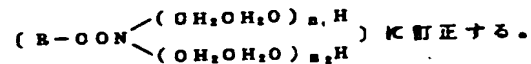
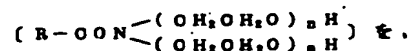
(1) 明細書第 5 ページ下から 1 行目の化学式 (



(2) 同書第 5 ページ上から 3 行目の化学式



(3) 同書第 5 ページ上から 5 行目の化学式



(4) 同書第 1 ページ特許請求の範囲の欄の記載内容を、別紙のとおり訂正する。



特開 昭51-28878 (6)

1. 特許請求の範囲

ポリプロピレン樹脂に、一次粒子径800
nm以下のシリカと、ポリオキシエチレン基を
有する界面活性剤とを、いずれも0.1〜20重
量％添加して均一に混合したのち混合物をフィ
ルム状に溶融押出し、得られるフィルムに一軸
または二軸延伸処理を施すことを特徴とする透
明性とブロッキング防止性のすぐれた延伸ポリ
プロピレンフィルムの製造方法。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦